

N40462 WU Hansgräfe



⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑯ **Offenlegungsschrift**
⑯ **DE 101 02 739 A 1**

⑯ Int. Cl. 7:
C 08 G 77/02
C 08 G 77/38
C 09 D 183/04
C 08 J 7/16

⑯ Aktenzeichen: 101 02 739.7
⑯ Anmeldetag: 23. 1. 2001
⑯ Offenlegungstag: 25. 7. 2002

⑯ Anmelder:
Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

⑯ Erfinder:
Mager, Michael, Dr., 51375 Leverkusen, DE;
Mechtel, Markus, Dr., 50937 Köln, DE; Kraus,
Harald, Dr., 51379 Leverkusen, DE; Yuva, Nusret,
42929 Wermelskirchen, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑯ Verfahren zur Herstellung von Sol-Gel-Kondensaten auf Basis polyfunktioneller Organosilane sowie deren Verwendung
⑯ Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Sol-Gel-Kondensaten unter Einsatz wässriger Kieselsole sowie deren Verwendung zur Beschichtung anorganischer oder organischer Substrate.

DE 101 02 739 A 1

BEST AVAILABLE COPY

DE 101 02 739 A 1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Sol-Gel-Kondensaten unter Einsatz wässriger Kieselsole, sowie deren Verwendung zur Beschichtung anorganischer oder organischer Substrate.

5 [0002] Durch Cokondensation von SiO_2 -Nanopartikeln mit Alkyltrialkoxysilanen, wie beispielsweise Methyltrimethoxysilan, sind Sol-Gel-Kondensate erhältlich, die z. B. auf Kunststoffoberflächen zu anorganischen Beschichtungen hoher Kratzfestigkeit ausgehärtet werden können. Die Herstellung dieser Sol-Gel-Kondensate erfolgt durch Umsetzung von Methyltrimethoxysilan mit einer wässrigen Dispersion von SiO_2 -Nanoteilchen (wässriges Kieselgel) in Gegenwart organischer Lösungsmittel, wie z. B. in der US-A 4,476,281 beschrieben. Der Zusatz organischer Lösungsmittel ist notwendig, da durch den hydrophoben Alkylrest weder die eingesetzten Alkyltrialkoxysilane noch deren Hydrolyse- und Kondensationsprodukte vollständig mit Wasser mischbar sind.

10 [0003] Im Gegensatz zu den beschriebenen Sol-Gel-Kondensaten auf Basis von Alkyltrialkoxysilanen, in denen die organischen Reste ausschließlich terminal gebunden sind, kann durch Einsatz polyfunktioneller Organosilane eine chemische Verknüpfung der organischen Reste mit dem anorganischen Netzwerk erreicht werden. Polyfunktionelle Organosilane, wie beispielsweise in EP-A 0 947 520 beschrieben, sind lineare, verzweigte oder cyclische monomere Organosilane, die über mindestens zwei Siliciumatome mit hydrolyserbaren und/oder kondensationsvernetzenden Gruppen verfügen, wobei die Siliciumatome jeweils über mindestens ein Kohlenstoffatom über eine verknüpfende Baueinheit verbunden sind.

15 [0004] Polyfunktionelle Organosilane, in welchen die verknüpfende Baueinheit ein cyclisches Siloxan ist, z. B. cyclo-
20 { $\text{OSi}[(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2]_4$ }, sind als Ausgangsmaterial zur Herstellung von Sol-Gel-Kondensaten von besonderem Interesse, da daraus beispielsweise Sol-Gel-Beschichtungen mit einer Kratzfestigkeit ähnlich der von Glas hergestellt werden können (siehe EP-A 0 947 520). Diese kratzfesten Beschichtungen sind insbesondere bei der Herstellung von Automobilbeschichtungen von Interesse. Darüber hinaus zeichnen sich derartige Sol-Gel-Beschichtungen durch eine ausgesprochene Hydrophobie aus, was ihren Einsatz zur Herstellung von beispielsweise Anti-Graffiti- oder Fouling-Release-Beschichtungen ermöglicht (z. B. EP-A 96 72 53).

25 [0005] Zur Herstellung von Sol-Gel-Kondensaten, die zur Beschichtung von Oberflächen geeignet sind, wird das polyfunktionelle Organosilan üblicherweise nicht alleine, sondern in Kombination mit Metallalkoxiden und/oder Nanopartikeln umgesetzt. Durch geeignete Wahl der Mengenverhältnisse kann so die Hydrophobie und die Härte der resultierenden Beschichtung je nach Anforderung eingestellt werden. Dabei war bislang von großem Nachteil, dass die Umsetzung 30 der polyfunktionellen Organosilane mit SiO_2 -Nanopartikeln in Gegenwart von Metallalkoxiden, nur durch Einsatz von lösungsmittelhaltigen SiO_2 -Nanopartikel-Dispersionen, sogenannten Organosolen, möglich war (z. B. EP-A 0 947 520). Die meisten polyfunktionellen Organosilane sind völlig unmischbar mit Wasser und somit auch unverträglich mit wässrigen Dispersionen von SiO_2 -Nanopartikeln (wässriges Kieselsole). Die Herstellung von Organosolen ist jedoch wesentlich aufwendiger als die von entsprechenden wässrigen Kieselsohlen, die als handelsübliche Produkte (z. B. Levasil®, 35 Bayer AG, Leverkusen) auf dem Markt erhältlich sind.

[0006] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war daher die Bereitstellung eines Verfahrens, welches die Einarbeitung wässriger Kieselsole in Sol-Gel-Kondensate auf Basis polyfunktioneller Organosilane ermöglicht.

[0007] Es wurde nun gefunden, dass durch Reaktion eines wässrigen Kieselgels mit einem Siliciumalkoxid Kondensate erhalten werden können, die mit polyfunktionellen Organosilanen mischbar sind.

40 [0008] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von Sol-Gel-Kondensaten, dadurch gekennzeichnet, dass

A1.) ein wässriges Kieselgel zunächst mit einem Siliciumalkoxid zur Reaktion gebracht wird, und anschließend
A2.) das aus A1.) erhaltene Kondensat mit einem polyfunktionellen Organosilan umgesetzt wird.

45 [0009] In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird

B1.) ein Siliciumalkoxid in einem Lösungsmittel gelöst und unter Röhren das wässrige Kieselgel zugegeben, anschließend wird

50 B2.) das aus B1.) erhaltene Kondensat mit einem polyfunktionellen Organosilan umgesetzt.

[0010] Im ersten Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens A1. bzw. B1. erfolgt die Hydrolyse der Alkoxysilylgruppen des Siliciumalkoxids. Die dadurch gebildeten Silanolgruppen (Si-OH) können entweder mit sich selbst, oder mit noch vorhandenen Alkoxysilylgruppen unter Abspaltung von Wasser bzw. Alkohol unter Bildung von Si-O-Si-Bindungen kondensieren. Die im Kieselgel enthaltenen SiO_2 -Nanopartikel weisen jedoch eine reaktive Oberfläche auf, welche ebenfalls für eine Reaktion mit den Siliciumalkoxiden oder deren Hydrolyseprodukte zur Verfügung steht. Es werden Partikel erhalten, die man als oberflächenmodifiziert bezeichnen kann und somit über eine Mischbarkeit mit polyfunktionellen Organosilanen verfügen.

[0011] Geeignete polyfunktionelle Organosilane für das erfindungsgemäße Verfahren sind lineare, verzweigte oder cyclische monomere Organosilane, die über mindestens zwei Siliciumatome mit hydrolyserbaren und/oder kondensationsvernetzenden Gruppen verfügen, wobei die Siliciumatome jeweils über mindestens ein Kohlenstoffatom über eine verknüpfende Baueinheit verbunden sind.

[0012] Bevorzugte polyfunktionelle Organosilane haben die allgemeine Formel (I),

65 $[(\text{R}^1\text{O})_{3-a}(\text{R}^2)_a\text{Si}(\text{CH}_2)_c\text{-X-}(\text{CH}_2)_f\text{Si}(\text{OR}^3)_{3-b}(\text{R}^4)_b]_d \quad (\text{I})$

in welcher

$\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$ und R^4 unabhängig voneinander ein $\text{C}_1\text{-C}_8$ -Alkylreste oder Phenylreste sind, wobei R^1 und R^3 auch gleich H

sein können,

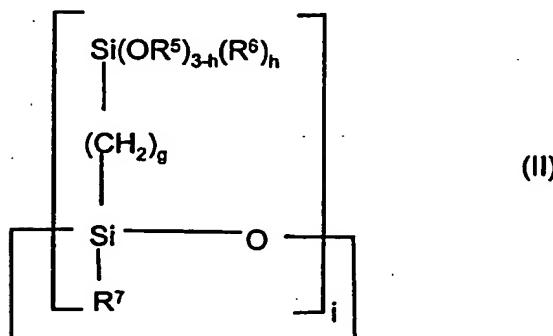
a, b unabhängig voneinander 0,1 oder 2 sowie

c, d bzw. e, f unabhängig voneinander größer oder gleich 1 sind, und

X die verbrückende Baueinheit, ein lineares, verzweigtes oder cyclisches Siloxan, Carbosilan oder Carbosiloxan ist.

[0013] Besonders bevorzugt werden cyclische Carbosiloxane der allgemeinen Formel (II) eingesetzt, in welcher

5



10

15

R⁵, R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander C₁-C₄-Alkylreste sind, wobei R⁵ auch gleich H sein kann,

20

h gleich 0,1 oder 2 ist, sowie

g eine ganze Zahl von 1 bis 4, und

i eine ganze Zahl von 3 bis 10 ist.

[0014] Beispielhaft seien als cyclische Carbosiloxane Verbindungen der Formeln (IIIa) bis (IIIe) genannt, worin R⁸ für Methyl oder Ethyl steht:

25

cyclo-[OSi[(CH₂)₂Si(OH)(CH₃)₂]₄] (IIIa)

30

cyclo-[OSi[(CH₂)₂Si(OR⁸)(CH₃)₂]₄] (IIIb)

cyclo-[OSi[(CH₂)₂Si(OH)₂(CH₃)]₄] (IIIc)

cyclo-[OSi[(CH₂)₂Si(OR⁸)₂(CH₃)]₄] (IIId)

cyclo-[OSi[(CH₂)₂Si(OR⁸)₃]₄] (IIIe)

35

[0015] Die in der WO 98/52992 offenbarten Oligomere der genannten cyclischen Carbosiloxane können selbstverständlich ebenso im erfundungsgemäßen Verfahren als polyfunktionelle Organosilane eingesetzt werden. Es ist ebenfalls möglich, Mischungen verschiedener cyclischer monomerer oder auch oligomerer Carbosiloxane einzusetzen.

40

[0016] Wässrige Kieselsole, die für das erfundungsgemäße Verfahren geeignet sind, bestehen im wesentlichen aus einer Dispersion amorpher, überwiegend SiO₂ enthaltender Nanopartikel mit einer mittleren Primärteilchengröße von bevorzugt 5 bis 500 nm, welche darüber hinaus größtenteils als Einzelteilchen vorliegen. Zur Herstellung transparenter Beschichtungen sind mittlere Primärteilchengrößen von 5 bis 100 nm besonders bevorzugt. Die wässrigen Kieselsole können sauer oder basisch stabilisiert sein. Durch Zugabe von Säuren oder Basen kann der pH-Wert der Kieselsole gegebenenfalls angepasst werden.

45

[0017] Um den Wassergehalt in den erfundungsgemäß hergestellten Sol-Gel-Kondensaten möglichst niedrig zu halten, kann die Konzentration der eingesetzten wässrigen Kieselsole durch Abdestillieren bei Normaldruck und erhöhter Temperatur oder bei verminderter Druck und gegebenenfalls erhöhter Temperatur erhöht werden. Bevorzugt beträgt daher der Gehalt an SiO₂-Nanopartikeln in den wässrigen Kieselolen 20 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt 30 bis 60 Gew.-%.

50

[0018] Geeignete Siliciumalkoxide, die nach dem erfundungsgemäßen Verfahren mit dem wässrigen Kieselol zur Reaktion gebracht werden können sind bevorzugt solche der allgemeinen Formel (IV),

(R⁹)_aSi(OR¹⁰)_{4-a} (IV)

55

in welcher

a 0, 1, 2 oder 3 ist,

R⁹ für einen gegebenenfalls substituierten Alkyl- oder Arylrest steht, und

R¹⁰ ein C₁ bis C₃-Alkylrest ist.

[0019] Besonders bevorzugt sind Siliciumalkoxide der Formel (IV), in welcher

60

(R⁹)_aSi(OR₁₀)_{4-a} (IV)

65

a 0 oder 1 ist,

R⁹ für einen Methylrest steht, und

R¹⁰ ein Methyl- oder Ethylrest ist.

[0020] Beispielhaft seien folgende Siliciumalkoxide der Formeln (Va) bis (Vc) genannt, wobei R¹¹ ein Methyl- oder Ethylrest ist:

$\text{Si(OR}^{11}\text{)}_4$ (V_a)

$\text{CH}_3\text{-Si(OR}^{11}\text{)}_3$ (V_b)

5 $\text{C}_6\text{H}_5\text{-Si(OR}^{11}\text{)}_3$. (V_c)

[0021] In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird im ersten Schritt (A1/B1) das Siliciumalkoxid zunächst in einem geeigneten Lösungsmittel z. B. Alkohol gelöst, dann wird unter Rühren das wässrige

10 Kieselgel zugegeben. Nach Beendigung der Zugabe wird die Reaktionsmischung solange gerührt, bis sie homogen ist, d. h. keine Emulsion mehr vorliegt oder Niederschlag sichtbar ist. Im zweiten Schritt wird schließlich das polyfunktionelle Organosilan zugegeben, welches gegebenenfalls zuvor in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst werden kann.

[0022] Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens kann die Zusammensetzung von Sol-Gel-Kondensaten aus polyfunktionellen Organosilanen, Metallalkoxiden und SiO_2 -Nanopartikeln über einen weiten Bereich variiert werden. Bevorzugt weisen die erfindungsgemäß hergestellten Sol-Gel-Kondensate folgende theoretische Zusammensetzung auf, wobei zur Berechnung von vollständiger Hydrolyse und Kondensation ausgegangen wird:

15 bis 90 Gew.-% polyfunktionelles Organosilan,

90 bis 10 Gew.-% Hydrolyseprodukt des/der Metallalkoxid(e) und SiO_2 -Nanopartikel, wobei die Hydrolyseprodukte des/der Metallalkoxid(e) und SiO_2 -Nanopartikel im Gew.-Verhältnis 10 : 1 bis 1 : 10 eingesetzt werden.

20 [0023] Besonders bevorzugt weisen die erfindungsgemäß hergestellten Sol-Gel-Kondensate folgende Zusammensetzung auf:

15 bis 60 Gew.-% polyfunktionelles Organosilan,

85 bis 40 Gew.-% Hydrolyseprodukt des/der Metallalkoxid(e) und SiO_2 -Nanopartikel, wobei diese im Gew.-Verhältnis 8 : 1 bis 1 : 5 eingesetzt werden.

25 [0024] Um ein zu rasches Gelieren der Sol-Gel-Kondensate zu verhindern, wird durch Zugabe eines organischen Lösungsmittels der Feststoffgehalt auf 10 bis 50 Gew.-%, bevorzugt auf 15 bis 45 Gew.-%, eingestellt. Die Zugabe des Lösungsmittels, welches mit Wasser zumindest teilweise mischbar sein sollte, erfolgt vorzugsweise vor oder während der erfindungsgemäßen Herstellung des Sol-Gel-Kondensats. Der resultierende Feststoffgehalt des Sol-Gel-Kondensats kann zuvor errechnet werden aus den Gew.-Anteilen der einzelnen Komponenten unter Berücksichtigung des Gewichtsverlusts des polyfunktionellen Organosilans und des Metallalkoxids durch Hydrolyse und Kondensation (der theoretische Gewichtsverlust von $\text{Si(OC}_2\text{H}_5\text{)}_4$ beträgt z. B. 72 Gew.-%).

30 [0025] Die Zugabe von organischen Lösungsmitteln ist darüber hinaus für die Herstellung von homogenen Beschichtungen aus den erfindungsgemäß hergestellten Sol-Gel-Kondensaten von Vorteil. Insbesondere bei Sol-Gel-Kondensaten mit einem hohen Gehalt an wässrigem Kieselgel wird durch die Zugabe von organischen Lösungsmitteln verhindert, dass Entmischung in der sich bildenden (anorganischen) Beschichtung auftritt. Dabei ist die Zugabe von solchen organischen Lösungsmitteln besonders vorteilhaft, die mit Wasser zumindest teilweise mischbar sind und einen Siedepunkt von mindestens 80°C aufweisen. Besonders bevorzugt bilden diese Lösungsmittel mit Wasser azeotrope Gemische, wodurch die Sol-Gel-Kondensate durch Abdestillieren bei Normaldruck und erhöhter Temperatur oder im Vakuum bei gegebenenfalls erhöhter Temperatur durch azeotrope Destillation von überschüssigem Wasser befreit werden können. Neben der Entfernung von Wasser mittels azeotroper Destillation kann durch Entfernung leichtflüchtiger Lösungsmittel das Sol-Gel-Kondensat auf diese Weise umgelöst werden.

35 [0026] Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren aus einem oder mehreren polyfunktionellen Organosilanen hergestellten Sol-Gel-Kondensate, eignen sich insbesondere zur Beschichtung von anorganischen oder organischen Substraten. Nach Applikation, die nach allen gängigen Techniken erfolgen kann (z. B. Streichen, Sprühen, Rollen, Schleudern,

40 Tauchen), werden die flüchtigen Bestandteile bei -10°C bis 200°C verdampft und das Sol-Gel-Kondensat auf der Oberfläche ausgehärtet. Auf Metallen, Keramiken, Glas, Holz und Kunststoffen können so anorganische Beschichtungen hoher Witterungsstabilität, Kratzfestigkeit und Chemikalienbeständigkeit erhalten werden. Insbesondere Substrate, die bereits eine organische Beschichtung wie z. B. eine Polyurethanschicht aufweisen, können mit den erfindungsgemäß hergestellten Sol-Gel-Kondensaten beschichtet werden. Aufgrund der in den Sol-Gel-Kondensaten enthaltenen Nanopartikeln sind die mit den erfindungsgemäß erhaltenen Sol-Gel-Kondensaten hergestellten Beschichtungen sehr beständig gegenüber Rissbildung aufgrund von Feuchtigkeit und/oder Temperaturschwankungen. Das kann mit anderen anorganischen Klarlacken auf feuchtigkeitsabsorbierenden Untergründen wie z. B. Polyurethanlacken nicht erreicht werden, da es dort zu Rissbildung durch Quellung kommt. Die erfindungsgemäß hergestellten Sol-Gel-Kondensate können beispielsweise zur Beschichtung von Fahrzeugen eingesetzt werden, die dann gegenüber Verkratzungen (z. B. durch Reinigung in einer Waschstraße) deutlich unempfindlicher sind.

45 [0027] Die erfindungsgemäß hergestellten Sol-Gel-Kondensate können darüber hinaus zur anorganischen Modifizierung von organischen Polymeren eingesetzt werden, die dann beispielsweise als Formteile oder Beschichtungen Verwendung finden. Bevorzugt seien organische Polymere oder Polymermischungen auf Basis von Polyacrylaten, Polyester, Polyisocyanaten, Polyurethanen und Epoxiden genannt, die zur Herstellung von Beschichtungen eingesetzt werden.

50 [0028] Das erfindungsgemäße Sol-Gel-Kondensat kann beispielsweise entweder direkt mit den organischen Polymeren gemischt werden oder aber das aus der Reaktion eines wässrigen Kieselgels mit einem Siliciumalkoxid erhaltene Kondensat (A1 bzw. B1) wird zunächst mit den organischen Polymeren gemischt und erst anschließend erfindungsgemäß mit einem polyfunktionellen Organosilan umgesetzt.

55 [0029] Bevorzugt wird das Kondensat A1 bzw. B1 mit den organischen Polymeren gemischt und erst anschließend mit einem polyfunktionellen Organosilan umgesetzt.

60 [0030] Der Anteil der organischen Polymere in der ausgehärteten Beschichtung oder in den Formteilen liegt bevorzugt zwischen 10 und 90%, besonders bevorzugt zwischen 30 und 70%.

DE 101 02 739 A 1

Ausführungsbeispiele

Bemerkungen

[0031] Das eingesetzte D4-Diethoxid-Oligomer, ein Kondensationsprodukt von monomerem cyclo- $(OSi[(CH_2)_2Si(OEt)_2(CH_3)_3])_4$, wurde wie in der WO 98/52992 beschrieben hergestellt, cyclo- $(OSi[(CH_2)_2Si(OH)(CH_3)_2])_4$ wurde entsprechend der Lehre von US-A 5 880 305 hergestellt. Die eingesetzten wässrigen Kieselsole waren Levasil® 200/30 und 200S/30 der Bayer AG, Leverkusen, Deutschland. Bei Levasil® 200/30 handelt es sich um eine anionisch stabilisierte Dispersion von amorphen SiO₂-Nanopartikeln (30 Gew.-% SiO₂ in der Lieferform), wobei die mittlere Teilchengröße 15 nm und die BET-Oberfläche 200 m²/g beträgt. Vor Verwendung wurde der pH-Wert von Levasil® 200S30 durch Zugabe von konzentrierter Salzsäure von 9 auf 2 eingestellt. Levasil® 200S30 ist eine entsprechende, mit Aluminiumsalzen kationisch stabilisierte Dispersion. Vor Verwendung wurde der pH-Wert von Levasil® 200S30 durch Zugabe von konzentrierter Salzsäure von 3,8 auf 2 eingestellt. Die Herstellung der wässrigen Kieselsole mit höherem Feststoffgehalt erfolgte durch Abkondensieren von Wasser im Vakuum (Rotationsverdampfer). Hierdurch konnten Feststoffgehalte von 45 bis 55 Gew.-% SiO₂ eingestellt werden, ohne dass das wässrige Kieselgel lierte. Tetraethylorthosilikat (= TEOS), sowie 1-Methoxy-2-propanol, 1-Butanol und 2-Butanol (alle Fa. Aldrich) wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt.

5

[0032] Desmophen A665 BA/X ist ein für Polyurethanbeschichtungen eingesetztes Polyol auf Polyacrylatbasis der Fa. Bayer AG, Leverkusen, Deutschland.

10

[0033] Die Bestimmung des Feststoffgehaltes erfolgte durch Eindampfen von einem g der Probe in einer Kristallisierschale ($\varnothing = 7,5$ cm) bei 130°C (1 h) im Umluftofen. Die Prüfung der Feuchtebeständigkeit der aus den Sol-Gel-Kondensaten hergestellten anorganischen Lacke erfolgte durch Applikation auf eine Testplatte, die einen in der Automobillackierung typischen Schichtaufbau aufwies, und Auslagerung der Testplatte in dest. Wasser bei 50°C. Beurteilt wurde die Rissbildung (visuell). Die Bestimmung der Bleistifthärte erfolgte wie in ASTM D 3363-92a angegeben. Die Prüfung der mit den Sol-Gel-Kondensaten modifizierten organischen Polymere erfolgte durch Applikation auf eine Testplatte, die einen in der Automobillackierung typischen Schichtaufbau aufweist, wobei jedoch anstatt des Decklackes (Klarlack) das anorganisch modifizierte Polymer aufgebracht wurde.

15

20

25

Beispiel 1

Herstellung eines Sol-Gel-Kondensats mit 4,5 Gew.-% SiO₂-Nanopartikeln

30

- Unter Rühren wurden zu 204,2 g TEOS und 50 g Ethanol 17,5 g 0,1 N wässrige p-Toluolsulfonsäurelösung gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt; dann wurden 25 g Levasil® 200 (pH = 2, 30 Gew.-% SiO₂) verdünnt mit 8 ml Ethanol zugetropft und weitere 2 h gerührt. Der Feststoffgehalt des so erhaltenen TEOS-Levasil-Kondensats betrug 29,8 Gew.-%.
- Unter Rühren wurden zu 100 g des nach a) erhaltenen TEOS-Levasil-Kondensats 50 g D4-Diethoxid-Oligomer und 8 g 0,1 N wässrige p-Toluolsulfonsäurelösung gegeben. Danach wurde noch 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Es wurde ein homogenes, schwach opakes Sol-Gel-Kondensat erhalten, welches (berechnet auf den Feststoff) 4,5 Gew.-% SiO₂-Nanopartikeln aus dem eingesetzten Levasil® 200 enthielt.

35

40

Beispiel 2

Herstellung anorganischer Beschichtungen aus dem Sol-Gel-Kondensat aus Beispiel 1 und Prüfung der Feuchtebeständigkeit

45

[0034] Mittels Sprühen wurde das nach Beispiel 1 erhaltene Sol-Gel-Kondensat auf ein Automobilblech appliziert und nach 10 min Liegenlassen bei Raumtemperatur schließlich 10 min bei 80°C und 30 min bei 130°C ausgehärtet (Trockenschichtdicke ca. 3 µm). Nach dem Abkühlen wurde die Testplatte 7 Tage bei 50°C in dest. Wasser gelagert. Es traten keine Risse in der transparenten, anorganischen Deckschicht auf.

50

Beispiel 3

Herstellung eines Sol-Gel-Kondensats mit 24,8 Gew.-% SiO₂-Nanopartikeln

55

- Innerhalb von 2 h wurden unter kräftigem Rühren zu einer Mischung aus 74,3 g Levasil® 200 (pH = 2; 50,2 Gew.-% SiO₂) und 100 g 1-Methoxy-2-propanol 106,5 g TEOS zugetropft. Dabei stieg die Temperatur der Reaktionsmischung auf 35°C. Nach Ende der Zugabe wurde noch 90 min gerührt. Der Feststoffgehalt des so erhaltenen TEOS-Levasil-Kondensats betrug 28,2 Gew.-%.
- Unter Rühren wurden zu 5 g des nach a) erhaltenen TEOS-Levasil-Kondensats 3,7 g 1-Butanol und 2,2 g D4-Diethoxid-Oligomer gegeben. Danach wurde noch 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Zugabe von 4 Tropfen einer 1 N wässrigen p-Toluolsulfonsäurelösung und weiteren 60 min Rühren wurde schließlich ein homogenes, schwach opakes Sol-Gel-Kondensat erhalten, welches (berechnet auf den Feststoff) 24,8 Gew.-% SiO₂-Nanopartikeln aus dem eingesetzten Levasil® 200 enthielt.

60

65

DE 101 02 739 A 1

Beispiel 4

Herstellung anorganischer Beschichtungen aus dem Sol-Gel-Kondensat aus Beispiel 3 und Prüfung der Bleistifthärte

5 [0035] Mittels Rakeln (Spaltbreite 120 µm) wurde das Sol-Gel-Kondensat aus Beispiel b) auf eine Glasplatte appliziert und danach 10 min bei Raumtemperatur und 1 h bei 130°C ausgehärtet. Es wurde ein homogener, hochtransparenter anorganischer Lack erhalten, der eine Bleistifthärte von 5 H aufwies.

Beispiel 5

10 10 Herstellung eines Sol-Gel-Kondensats analog Beispiel 3 unter Verwendung von 1-Pentanol, sowie Herstellung und Prüfung einer anorganischen Beschichtung

15 [0036] Wie Beispiel 3 beschrieben, wurde ein Sol-Gel-Kondensat hergestellt, bei welchem jedoch anstelle von 1-Butanol als Lösungsmittel 1-Pentanol eingesetzt wurde. Nach Applikation und Aushärtung wie in Beispiel 4 beschrieben, wurde ein homogener, hochtransparenter anorganischer Lack erhalten, der eine Bleistifthärte von 4 H aufwies.

Beispiel 6

20 20 Herstellung eines Sol-Gel-Kondensats mit 26,8 Gew.-% SiO₂-Nanopartikeln

25 a) Innerhalb von 1 h wurden unter kräftigem Rühren zu einer Mischung aus 77,7 g Levasil® 200 (pH = 2; 48,0 Gew.-% SiO₂) und 100 g 1-Methoxy-2-propanol 79,9 g TEOS zugetropft. Dabei stieg die Temperatur der Reaktionsmischung auf 32°C. Nach Ende der Zugabe wurde noch solange gerührt, bis die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt war (ca. 1 h). Der Feststoffgehalt des so erhaltenen TEOS-Levasil-Kondensats betrug 25,8 Gew.-%.
b) Unter Rühren wurden zu 3,5 g des nach a) erhaltenen TEOS-Levasil-Kondensats 2,5 g 1-Pentanol und 1,6 g D4-Diethoxid-Oligomer gegeben. Nach der Zugabe von 4 Tr. einer 1 N wässrigen p-Toluolsulfonsäurelösung und weiteren 60 min Rühren wurde schließlich ein homogenes, schwach opakes Sol-Gel-Kondensat erhalten, welches (berechnet auf den Feststoff) 26,8 Gew.-% SiO₂-Nanopartikeln aus dem eingesetzten Levasil® 200 enthielt.

Beispiel 7

35 35 Herstellung eines Sol-Gel-Kondensats mit 30,1 Gew.-% SiO₂-Nanopartikeln

40 a) Innerhalb von 1 h wurden unter kräftigem Rühren zu einer Mischung aus 70,7 g Levasil® 200 (pH = 2; 52,7 Gew.-% SiO₂) und 100 g 1-Methoxy-2-propanol 59,9 g TEOS zugetropft. Dabei stieg die Temperatur der Reaktionsmischung auf 33°C. Nach Ende der Zugabe wurde noch solange gerührt, bis die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt war (ca. 1 h). Der Feststoffgehalt des so erhaltenen TEOS-Levasil-Kondensats betrug 26,5 Gew.-%.
b) Unter Rühren wurden zu 5 g des nach a) erhaltenen TEOS-Levasil-Kondensats 3,7 g 1-Pentanol und 2,2 g D4-Diethoxid-Oligomer gegeben. Nach der Zugabe von 4 Tr. einer 1 N wässrigen p-Toluolsulfonsäurelösung und weiteren 60 min Rühren wurde schließlich ein homogenes, schwach opakes Sol-Gel-Kondensat erhalten, welches (berechnet auf den Feststoff) 30,1 Gew.-% SiO₂-Nanopartikeln aus dem eingesetzten Levasil® enthielt.

Beispiel 8

45 45 Herstellung eines Sol-Gel-Kondensats mit 32,4 Gew.-% SiO₂-Nanopartikeln

50 a) Innerhalb von 1 h wurden unter kräftigem Rühren zu einer Mischung aus 77,7 g Levasil® 200 (pH = 2; 52,7 Gew.-% SiO₂) und 100 g 1-Methoxy-2-propanol 44,9 g TEOS zugetropft. Dabei stieg die Temperatur der Reaktionsmischung auf 31°C. Nach Ende der Zugabe wurde noch solange gerührt, bis die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt war (ca. 1 h). Der Feststoffgehalt des so erhaltenen TEOS-Levasil-Kondensats betrug 24,6 Gew.-%.
b) Unter Rühren wurden zu 5 g des nach a) erhaltenen TEOS-Levasil-Kondensats 3,7 g 1-Pentanol und 2,2 g D4-Diethoxid-Oligomer gegeben. Nach der Zugabe von 4 Tr. einer 1 N wässrigen p-Toluolsulfonsäurelösung und weiteren 60 min Rühren wurde schließlich ein homogenes, schwach opakes Sol-Gel-Kondensat erhalten, welches (berechnet auf den Feststoff) 32,4 Gew.-% SiO₂-Nanopartikeln aus dem eingesetzten Levasil® enthielt.

Beispiel 9

60 60 Herstellung eines Sol-Gel-Kondensats mit 25,8 Gew.-% SiO₂-Nanopartikeln, Herstellung einer anorganischen Beschichtung und Prüfung des Dispersionszustandes der SiO₂-Nanopartikeln (TEM-Aufnahme siehe Abb. 1)

65 a) Innerhalb von ca. 2 h wurden unter Rühren zu einer Mischung aus 74,3 g Levasil® 200 (pH = 2; 50,2 Gew.-% SiO₂) und 100 g 1-Methoxy-2-propanol 106,5 g TEOS getropft. Die Temperatur stieg dabei auf ca. 35°C. Nach Ende der Zugabe wurde die homogene Reaktionsmischung noch weitere 90 min gerührt.
b) Danach wurden unter Rühren zu 100 g des nach a) erhaltenen TEOS-Levasil-Kondensats 117 g n-Butanol und

DE 101 02 739 A 1

44,3 g D4-Diethoxid-Oligomer zugegeben und 48,9 g flüchtige Bestandteile (überwiegend n-Butanol und Wasser) am Rotationsverdampfer entfernt.

c) Schließlich wurden zu 10 g des nach b) erhaltenen Sol-Gel-Kondensats unter Rühren noch 0,3 g einer wässrigen p-Toluolsulfonsäurelösung gegeben. Nach 1 h Rühren der Reaktionsmischung bei Raumtemperatur wurden dann eine Polycarbonatplatte und eine Glasplatte mittels Rakeln (120 µm Spaltbreite) beschichtet. Nach der Aushärtung (10 min bei Raumtemperatur, 60 min bei 130°C im Umluftofen) wurde ein homogener Film hervorragender Transparenz und hoher Härte erhalten (Bleistifthärte 4 H, auf Glas).

[0037] Die Beschichtung auf der Polycarbonatplatte wurde mittels TEM untersucht, wobei eine exzellente Verteilung der SiO₂-Nanopartikel in der anorganischen Matrix (aus TEOS und D4-Diethoxid-Oligomer) gefunden wurde. Die TEM-Aufnahmen sind zur Verdeutlichung im Anhang dokumentiert.

Beispiel 10

Modifizierung eines organischen Polymers mit einem erfindungsgemäß hergestellten Sol-Gel-Kondensat, sowie Herstellung und Prüfung einer Beschichtung daraus

a) Unter Rühren wurden zu 204,2 g TEOS und 50 g Ethanol 17,5 g 0,1 N wässrige p-Toluolsulfonsäurelösung gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt; dann wurden 25 g Levasil® 2005 (pH = 2, 30 Gew.-% SiO₂) verdünnt mit 10 g Ethanol zugetropft, weitere 15 min gerührt und 200 g 2-Butanol zugegeben. Anschließend wurden bei Normaldruck 243 g Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand durch Zugabe von 1,9 g 2-Butanol auf eine Menge von 265,6 g eingestellt, so dass sich ein theoretischer (berechneter) Festkörpergehalt von 25% ergab. Anschließend wurde über eine Druckfilternutsche (0,6 µm) filtriert. Es wurde ein homogenes, schwach opakes Kondensat erhalten.

b) 198,5 g des unter a) hergestellten Kondensats wurde mit 109,5 g Desmophen A 665 BA/X gemischt und 15 min gerührt. Man erhielt eine homogene, lagerstabile Mischung.

c) 88,0 g der unter b) hergestellten Mischung wurden unter Rühren mit 6,2 g einer 50%igen cyclo-[OSi[(CH₂)Si(OH)(CH₃)₂]₄ in 2-Butanol und 5,8 g einer 0,1 N wässrigen p-Toluolsulfonsäurelösung versetzt und weitere 2 h gerührt. Man erhält ein mit einem erfindungsgemäß hergestellten Sol-Gel-Kondensat modifiziertes Polymer.

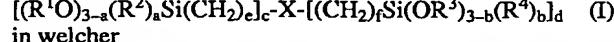
d) Mittels Sprühen wurde das nach c) hergestellte, anorganisch modifizierte Polymer anstelle des herkömmlichen Decklackes (Klarlackes) auf ein Automobilblech appliziert und anschließend 5 min bei Raumtemperatur und 30 min bei 140°C ausgehärtet. Nach dem Abkühlen wurde die Testplatte 7 Tage bei 50°C in dest. Wasser gelagert. Es traten keine Risse in der transparenten Beschichtung auf.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Sol-Gel-Kondensaten, dadurch gekennzeichnet, dass A1.) ein wässriges Kieselsol zunächst mit einem Siliciumalkoxid zur Reaktion gebracht wird und anschließend A2.) das aus A1.) erhaltene Kondensat mit einem polyfunktionellen Organosilan umgesetzt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass B1.) ein Siliciumalkoxid in einem Lösungsmittel gelöst und unter Rühren das wässrige Kieselsol zugegeben und anschließend B2.) das aus B1.) erhaltene Kondensat mit einem polyfunktionellen Organosilan umgesetzt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass polyfunktionelle Organosiloxane Verbindungen der allgemeinen Formel (I),



in welcher

R¹, R², R³ und R⁴ unabhängig voneinander ein C₁-C₈-Alkylreste oder Phenylreste sind, a, b unabhängig voneinander 0,1 oder 2 sowie

c, d bzw. e, f unabhängig voneinander größer oder gleich 1 sind, und X die verbrückende Baueinheit, ein lineares, verzweigtes oder cyclisches Siloxan, Carbosilan oder Carbosiloxan ist, sind.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass polyfunktionelle Organosiloxane Verbindungen der allgemeinen Formel (II),

5

10

15

20

25

30

35

40

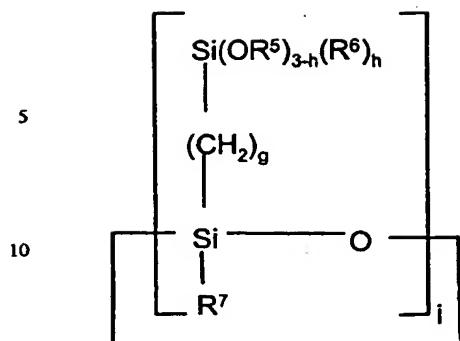
45

50

55

60

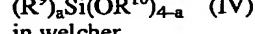
65



in welcher R⁵, R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander C₁-C₄-Alkylreste sind, h gleich 0,1 oder 2 ist, sowie g eine ganze Zahl von 1 bis 4, und i eine ganze Zahl von 3 bis 10 ist,

sind.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Siliciumalkoxide Verbindungen der allgemeinen Formel (IV),



in welcher

a 0, 1, 2 oder 3 ist,

R⁹ für einen gegebenenfalls substituierten Alkyl- oder Arylrest steht, und

R¹⁰ ein C₁ bis C₃-Alkylrest ist,

sind.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Siliciumalkoxide Verbindungen der allgemeinen Formel (IV),



in welcher

a 0 oder 1 ist,

R⁹ für einen Methylrest steht, und

R¹⁰ ein Methyl- oder Ethylrest ist,

sind.

7. Sol-Gel-Kondensate erhältlich nach einem Verfahren gemäß Anspruch 1.

8. Verwendung von Sol-Gel-Kondensaten nach Anspruch 7 zur Beschichtung von anorganischen oder organischen Substraten.

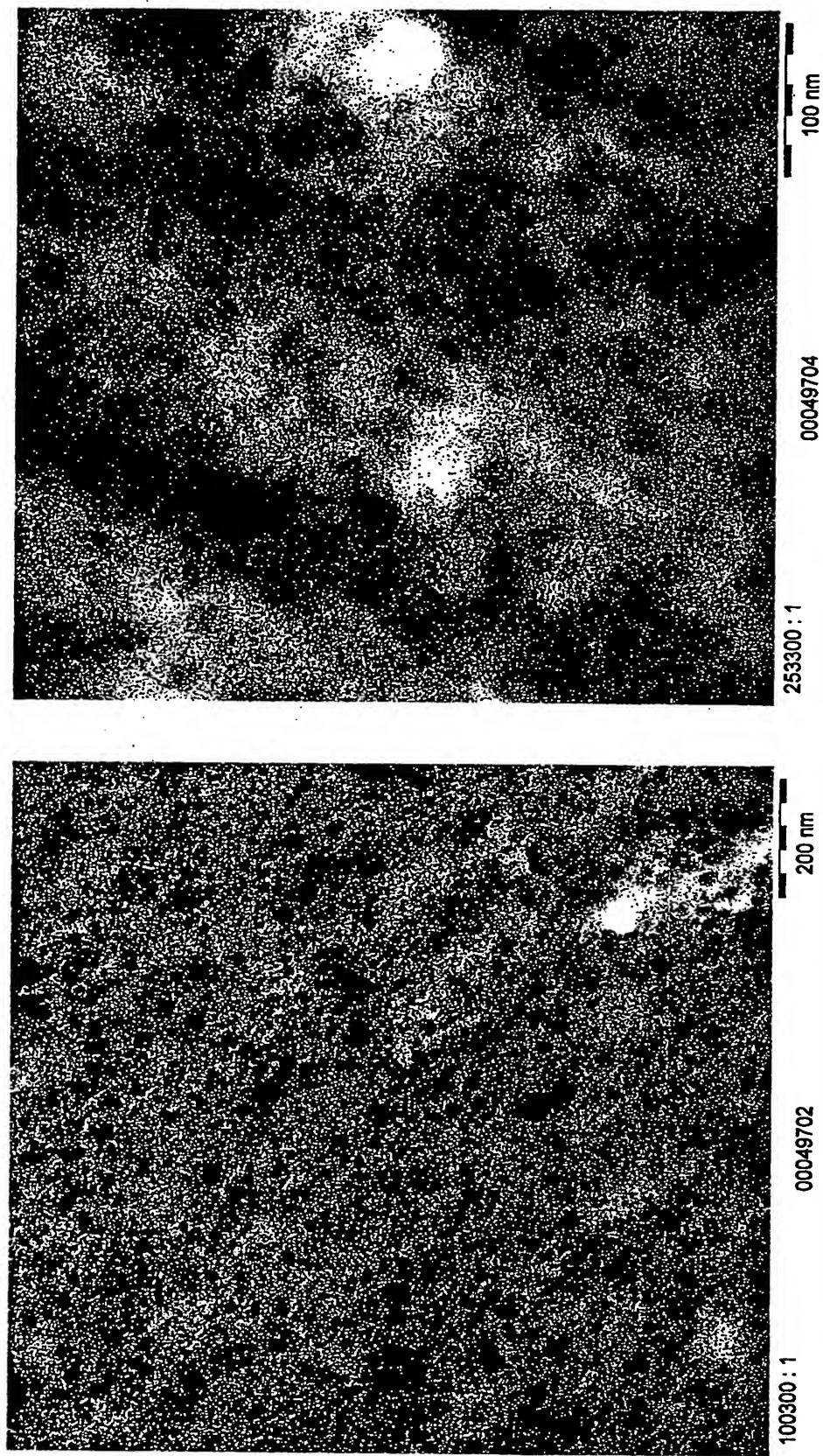
9. Verwendung von Sol-Gel-Kondensaten nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus Metallen, Keramiken, Glas, Holz, Kunststoffen und mit organischen Beschichtungen versehende Substrate.

10. Verwendung von Sol-Gel-Kondensaten nach Anspruch 7 zur anorganischen Modifizierung von organischen Polymeren.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -

Figur 1



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.